

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-202655

[ST.10/C]:

[JP2002-202655]

出 願 人

Applicant(s):

東レ株式会社

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

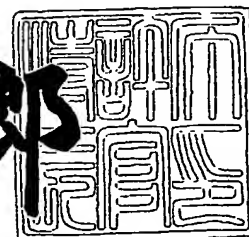
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033915

特 2-0-0-2-2-0-2-0-3-3

【書類名】 特許願

【整理番号】 26P01920-A

【提出日】 平成14年 7月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00
G02B 1/10

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 河野 真人

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 前田 清成

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 047-350-6015

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層フィルム、画像表示用保護フィルムおよび画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルム（a）の片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、金属化合物粒子を含有する導電層（c）、屈折率1.40～1.44の範囲にある樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）が、シリカ微粒子〔1〕、シランカップリング剤〔2〕、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕を含有する組成物から形成されていることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 導電層（d）の屈折率が1.63～1.70であり、該層に含まれる金属化合物粒子が平均一次粒子径0.05 μm 以下、かつ体積抵抗率 $10^3 \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 該金属化合物粒子が、錫含有酸化インジウム粒子および／または錫含有酸化アンチモン粒子からなることを特徴とする請求項1または2記載の積層フィルム。

【請求項4】 基材フィルム（a）がポリエステル、アセテートおよびアクリレート系樹脂よりなる群から選ばれた1以上の樹脂からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項5】 積層フィルムのヘイズが1～3%の範囲にあり、樹脂層（d）側から入射した光の380 nmから780 nmにおける最低反射率が1.5%以下であり、表面抵抗値が $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルムからなる画像表示用保護フィルム。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルムを、粘着層または接着剤層を介して、画像表示面および／またはその前面板の表面に貼着してなる画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ表示面またはその偏光板などの表面に用いられる反射防止用フィルムとして、特に耐擦過性、透明性にも優れた積層フィルム、画像表示用保護フィルムおよび画像表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、テレビ、パソコンモニター等のディスプレイの表示装置では、太陽光や蛍光灯等の外光が表面に反射ならびに映り込むため、表示画像の視認性が悪くなるという問題があった。この問題を解決するために、表面に凹凸を設け外光を乱反射させたり、低屈折率と高屈折率の薄膜を交互に積層して光の反射を防止する方法が行なわれている。

【0003】

しかしながら、外光を乱反射させる方法では、ディスプレイ上の画像がぼやけて見えるため、画像の視認性向上の点で十分であるとはいえない。

【0004】

さらに、特開平4-355401号公報や特開平11-92750号公報や特開平11-174971号公報のように、表層に低屈折率層を設け表面の反射率を下げる方法が提案されている。しかしながら、低屈折率層として用いられても、フッ素系樹脂では、表面硬度が低く、耐擦過性が十分でないため、該ディスプレイ表面の清掃時に徐々に傷が入り画像の視認性が低下するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低屈折率層の表面硬度を高めることで表面の耐擦過性を改善し、低反射でかつ透明性にも優れた反射防止フィルムとして好適に用いられる積層フィルムとその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の積層フィルムは上記課題を解決するため主として次の構成を有する。
すなわち、

基材フィルム（a）の片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、金属化合物粒子を含有する導電層（c）、屈折率1.40～1.44の範囲にある樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）が、シリカ微粒子〔1〕、シランカップリング剤〔2〕、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕を含有する組成物から形成されていることを特徴とする積層フィルムである。

【0007】

本発明の画像表示用保護フィルムは主として次の構成を有する。すなわち、上記積層フィルムからなる画像表示用保護フィルムである。

【0008】

本発明の画像表示装置は主として次の構成を有する。すなわち、積層フィルムを、粘着層または接着剤層を介して、画像表示面および／またはその前面板の表面に貼着してなる画像表示装置である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の積層フィルムは、基材フィルム（a）の片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、金属化合物粒子を含有する導電層（c）、屈折率1.40～1.44の範囲にある樹脂層（d）とがこの順序で積層されてなるものである。

【0010】

図1は、本発明の積層フィルムの一例を示す模式断面図であり、積層フィルムは、基材フィルム1の上にハードコート層2と導電層3と樹脂層4が積層される。

【0011】

本発明における基材フィルム（a）は、表示素材として用いるためには、光線透過率が高く、ヘイズ値が低いことが好ましい。例えば、400～800nmでの光線透過率は好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上であり、また、ヘイズ値は好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下である。これら条件の一方又は両方を満たさない場合には、表示部材として用いたときに、鮮明性に

欠ける傾向がある。また、このような効果を発揮する点で、光線透過率の上限値は99.5%程度まで、またヘイズ値の下限値は0.1%程度までが実用的な範囲である。

【0012】

基材フィルム(a)を構成する樹脂素材は、特に限定されるものではなく、公知のプラスチック基材フィルム(a)に用いられる樹脂素材の中から適宜選択して用いることができる。このような基材フィルム(a)用の樹脂素材として、例えば、ポリエステル系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ジアセテート系、トリアセテート系、ポリスチレン系、ポリカーボネート系、ポリメチルペンテン系、ポリスルホン系、ポリエーテルエチルケトン系、ポリイミド系、フッ素系、ナイロン系およびアクリレート系などの樹脂が挙げられる。

【0013】

これらの樹脂の中でも、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、トリアセチルセルロース等のアセテート系樹脂、およびポリメチルメタクリレート等のアクリレート系樹脂が、透明性に優れかつ光学的異方性がないので、光学的および強度的な観点から好ましく、また均一性にも優れており好ましく用いられる。特に、透明性、ヘイズ値、機械特性の点から、ポリエステル系樹脂からなる基材フィルム(a)が特に好ましい。

【0014】

このポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン- α , β -ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。また、これらポリエステルには、さらに他のジカルボン酸成分やジオール成分が20モル%以下共重合されていてもよい。中でも品質、経済性等を総合的に判断すると、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0015】

これら構成樹脂成分は1種のみ用いても、2種以上併用してもいずれでもよい。

【0016】

また、本発明で用いられる基材フィルム（a）の厚みは特に限定されるものではないが、透明性、ヘイズ値、機械特性の点から、通常5～800 μ m、好ましくは10～250 μ mである。また、2枚以上のフィルムを公知の方法で貼り合わせたものでもよい。

【0017】

また、この基材フィルム（a）は、ハードコート層（b）を設ける前に、各種表面処理（例えば、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、エッチング処理、あるいは粗面化処理など）を施したものでもよい。または、接着促進のための表面コーティング（例えばポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエステルアクリレート系、ポリウレタンアクリレート系、ポリエポキシアクリレート系、チタネート系化合物など）を行った後に、ハードコート層（b）を設けてもよい。特に、親水基含有ポリエステル樹脂にアクリル系化合物をグラフト化させた共重合体と架橋結合剤とからなる組成物を下塗りしたものは、接着性が向上し、耐熱性、耐水性などの耐久性に優れるので、基材フィルム（a）として好ましい。

【0018】

本発明におけるハードコート層（b）は、基材フィルム（a）の上に形成され、（メタ）アクリレート化合物を含むことが必須である。（メタ）アクリレート化合物は、活性光線照射によりラジカル重合し、形成される膜の耐溶剤性や硬度を向上させる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、などの単官能アクリレート化合物が挙げられる。さらに、（メタ）アクリロイル基が分子内に2個以上の多官能（メタ）アクリレート化合物は、耐溶剤性等が向上するので本発明においては特に好ましい。多官能（メタ）アクリレートの具体例には、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートな

どが挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0019】

ハードコート層（b）の厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、通常 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。ハードコート層（b）の厚さが、 $2\mu\text{m}$ 未満では、表面硬度が不十分で傷が付きやすく好ましくない。また、 $50\mu\text{m}$ を超える場合は、透明性が低下しヘイズ値が高くなり易く、また硬化膜が脆くなり、フィルムを折り曲げたときにハードコート層（b）にクラックが入りやすくなるため好ましくない。

【0020】

本発明における導電層（c）は、ハードコート層（b）の上に形成され、バインダー成分（A）と金属化合物粒子（B）を含むことが必須である。

【0021】

導電層（c）を構成するバインダー成分（A）は、（メタ）アクリレート化合物が用いられる。（メタ）アクリレート化合物は、活性光線照射によりラジカル重合し、形成される膜の耐溶剤性や硬度を向上させるため好ましく、さらに、（メタ）アクリロイル基が分子内に2個以上の多官能（メタ）アクリレート化合物は、耐溶剤性等が向上するので本発明においては特に好ましい。例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートや、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリスー（2-ヒドロキシエチル）-イソシアヌル酸エステルトリ（メタ）アクリレート等の3官能（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の4官能以上の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0022】

導電層（c）を構成するバインダー成分（A）は、金属化合物粒子の分散性を向上させるため、カルボキシル基や、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する（メタ）アクリレート化合物が使用できる。具体的には、酸性官能基含有

モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸などの不飽和カルボン酸、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート等のリン酸(メタ)アクリル酸エステル、2-スルホエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。その他、アミド結合、ウレタン結合、エーテル結合などの極性を持った結合を有する(メタ)アクリレート化合物が使用できる。

【0023】

本発明で用いられる金属化合物粒子(B)としては、導電性の各種金属酸化物粒子が好ましく用いられるが、特に好ましくは錫含有酸化アンチモン粒子(ATO)、亜鉛含有酸化アンチモン粒子、錫含有酸化インジウム粒子(ITO)、酸化亜鉛/酸化アルミニウム粒子、酸化アンチモン粒子等が用いられ、更に好ましくは錫含有酸化インジウム粒子(ITO)が用いられる。

【0024】

導電性を構成する導電性金属化合物粒子(B)について、平均1次粒子径(BET法により測定される球相当径)が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子が好適に使用されるが、より好ましくは、 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ の粒子径のものが用いられる。該平均粒子径が、この範囲を超えると生成される被膜(導電層(c))の透明性を低下させ、この範囲未満では、該金属化合物粒子が凝集し易く生成被膜(導電層(c))のヘイズ値が増大するし、いずれの場合も、所望のヘイズ値を得ることが困難になる。

【0025】

本発明でハードコート層(b)および導電層(c)の構成成分に、導電性の効果をさらに向上させることを目的としてポリピロール、ポリチオフェン、およびポリアニリン等の導電性ポリマー、金属アルコレートおよびキレート化合物などの有機金属化合物を、さらに含有させることもできる。

【0026】

本発明でハードコート層(b)および導電層(c)を形成する際に、塗布したバインダー成分の硬化を進めるために開始剤を使用してもよい。該開始剤として

は、塗布したバインダー成分を、ラジカル反応、アニオン反応、カチオン反応等による重合および／または架橋反応を開始あるいは促進せしめるものであり、従来から公知のチオキサントン誘導体、アゾ化合物、ジアゾ化合物、芳香族カルボニル化合物、ジアルキルアミノ安息香酸エステル、過酸化物、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、キノキサリン誘導体等の各種光重合開始剤が使用可能である。

この光重合開始剤の量は、バインダー成分（A）100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、さらには1.0～15.0重量部の範囲で好ましく添加される。かかる好ましい範囲であると、光重合が十分に早く、硬度及び耐擦過性を満足させるために短時間の光照射でよく、一方、塗膜の導電性、耐摩耗性、耐候性等の機能が低下することもない。

【0027】

また、本発明でハードコート層（b）および導電層（c）を形成する際に、上記開始剤の、酸素阻害による感度の低下を防止するために、光重合開始剤にアミン化合物を共存させてもよい。更に必要に応じて、例えば、重合禁止剤や、硬化触媒、酸化防止剤、分散剤、レベリング剤、シランカップリング剤等の各種添加剤を含有してもよい。また、表面硬度の向上を目的として、アルキルシリケート類およびその加水分解物、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を、さらに含有させることもできる。

【0028】

本発明において、導電層（c）の構成成分の配合割合は、バインダー成分（A）と金属化合物粒子（B）との重量割合〔（A）／（B）〕が10／90～30／70であることが好ましく、さらに好ましくは15／85～25／75である。金属化合物粒子（B）がかかる好ましい範囲であると、得られる膜は透明性十分で、導電性も良好であり、一方、得られる膜の各種物理的、化学的強度が悪くなることもない。

【0029】

本発明の導電層（c）によって所望水準の帯電防止性が付与されるためには、

該導電層 (c) の表面抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下になるよう添加量を制御することが好ましく、更には $1 \times 10^{10} \Omega / \square$ 以下になるよう添加量を制御するのが好ましい。

【0030】

本発明における導電層 (c) は、鮮明性、透明性の点から、全光線透過率が好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上の層である。

【0031】

本発明における樹脂層 (d) は、導電層 (c) の上に形成され、シリカ微粒子 [1]、シランカップリング剤 [2]、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂 [3] を含むことが必須である。

【0032】

樹脂層 (d) を構成するシリカ微粒子 [1] 成分は、乾式シリカ、湿式シリカ、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を含有させることが好ましく、更にはコロイド状に分散したシリカ微粒子を含有させるのが好ましい。

【0033】

該シリカ微粒子 [1] の粒径は平均1次粒子径 (球相当径: BET法) が0.001~0.2 μm のものが一般に使用できるが、好ましくは0.005~0.15 μm の粒子径のものが用いられる。該平均粒子径が、かかる好ましい範囲であると生成被膜 (樹脂層 (d)) の透明性が低下することはない、一方、表面硬度を向上させにくくなることもない。また、該シリカ微粒子 [1] の形状は、球状、数珠状が好ましく用いられる。

【0034】

樹脂層 (d) を構成するシランカップリング剤 [2] 成分は、一般式 R (1)_a R (2)_b Si X_{4-(a+b)} で表される化合物ないしはその加水分解生成物である。ここで、R (1)_a、R (2)_b は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、ないしシアノ基を有する炭化水素基である。Xはアルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン基ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基である。a、bは各々0、1または2でかつ a + b が1、2または3であ

る。

【0035】

また、樹脂層（d）を構成するアルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕は、一般式 $R(3)_c R(4)_d Si X_{4-(c+d)}$ で表される化合物ないしはその加水分解物生成物である。ここで、 $R(3)_c$ 、 $R(4)_d$ は各々フッ素置換したアルキル基、アルケニル基、アリル基、メタクリルオキシ基、ないし（メタ）アクリロイル基を有する炭化水素基である。Xはアルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン基ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基である。c、dは各々0、1、2または3でかつ $a+b$ が1、2または3である。

【0036】

本発明で樹脂層（d）を形成する際に、塗布液の硬化を進めるために硬化触媒を使用してもよい。硬化触媒としては、シランカップリング剤〔2〕の縮合反応を促進するものが好ましく、このようなものとして酸化合物を挙げることができる。これらの中でルイス酸化合物が好ましい。ルイス酸化合物の例として、アセトアセトキシアルミニウム等の金属アルコキシドや金属キレートを挙げることができる。この硬化触媒の量は、適宜決定することができるが、例えば、シランカップリング剤〔2〕100重量部に対して、通常、0.1～10重量部である。

【0037】

本発明では樹脂層（d）を形成する際に、更に必要に応じて、例えば、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、レベリング剤等の各種添加剤を含有してもよい。

【0038】

本発明の樹脂層（d）において、シリカ微粒子〔1〕由来の成分は固形分比で10～70%、さらには15～65%、特に30～60%とするのが好ましい。シリカ微粒子〔1〕由来の成分がかかる好ましい範囲であると、得られる樹脂層（d）の表面硬度が十分であり、一方、透明性および低反射率などの光学特性も優れたものとできる。

【0039】

本発明の樹脂層（d）において、シランカップリング剤〔2〕由来の成分は固

形分比で10～70%、さらには15～65%、特に30～60%とするのが好ましい。シランカップリング剤〔2〕由来の成分がかかる好ましい範囲であると、得られる樹脂層(d)の表面硬度が十分であり、一方、透明性および低反射率などの光学特性も優れたものとできる。

【0040】

本発明の樹脂層(d)において、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕由来の成分は固形分比で5～60%、さらには10～55%、特に15～50%とするのが好ましい。アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕由来の成分がかかる好ましい範囲であると、得られる樹脂層(d)の透明性および低反射率の光学特性が良好で、一方、樹脂層(d)の表面硬度も優れたものとできる。

【0041】

本発明の積層フィルムが高透明性となるためには、ヘイズが1～3%であることが好ましく、さらに好ましくは1.05～2.95%である。ヘイズがこの範囲であると、透明性が十分である。

【0042】

本発明の樹脂層(d)側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、該表面の最低反射率が1.5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.45%以下である。最低反射率がこの好ましい範囲であると、外光の写り込みが起こりにくく、該積層フィルム表面を低反射性とできる。

【0043】

本発明の樹脂層(d)側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、導電層(c)および樹脂層(d)の屈折率と厚さの積が、対象光線(通常可視光線)の波長の $1/4$ となるようにすることが好ましい。したがって、導電層(c)および樹脂層(d)においては、各層の厚さdと屈折率nの積の4倍が380～780nmの範囲にあることが好ましい。すなわち、該導電層(c)および樹脂層(d)における屈折率nと厚さdの関係は下記式(1)を満足する範囲内の厚さであることが好ましい。

【0044】

$$n \cdot d = \lambda / 4 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ここで、 λ は可視光線の波長範囲で、通常 $380\text{ nm} \leq \lambda \leq 780\text{ nm}$ の範囲となる。)

本発明の積層フィルムに低反射性が付与されるためには、導電層(c)の厚さは $0.01 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.06 \sim 0.12\text{ }\mu\text{m}$ である。また、樹脂層(d)の好ましい厚さ範囲は $0.01 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.07 \sim 0.12\text{ }\mu\text{m}$ である。導電層(c)および樹脂層(d)の厚さがこの好ましい範囲であると、容易に上記式(1)を満足することが出来、樹脂層(d)側の該積層フィルム表面が低反射性となる。

【0045】

さらに、本発明の樹脂層(d)側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、導電層(c)の屈折率は $1.63 \sim 1.70$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.635 \sim 1.695$ である。導電層(c)の屈折率がこの範囲であると、該導電層(c)を形成する際の塗布液の塗工性に優れ、一方、低反射性も十分である。また、樹脂層(d)の屈折率は $1.40 \sim 1.44$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.405 \sim 1.435$ である。樹脂層(d)の屈折率がこの好ましい範囲であると、該樹脂層(d)を形成する際の塗布液の塗工性に優れ、一方、低反射性も十分である。

【0046】

次に、本発明の積層フィルムの製造方法について説明する。

【0047】

本発明の積層フィルムは、基材フィルム(a)の片面に、(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート層(b)、導電性金属化合物粒子を含有する導電層(c)、屈折率 $1.40 \sim 1.44$ の範囲にある樹脂層(d)を積層することにより製造することができる。

【0048】

本発明において導電層(c)および樹脂層(d)は、各構成成分を、好ましくは溶媒で分散させた塗布液を調整し、その塗布液を基材フィルム(a)上に塗布した後、乾燥・硬化させることによって形成することができる。

【0049】

本発明の導電層(c)形成において使用される溶剤としては、本発明の組成物の塗布又は印刷作業性を改善し、また金属化合物粒子の分散性を改善するために配合するものであり、バインダー成分(A)を溶解するものであれば、従来から公知の各種有機溶媒を使用することができる。特に、本発明においては、組成物の粘度の安定性、乾燥性の観点から沸点が60～180℃の有機溶媒が好ましく、更に、そのうち酸素原子を有する有機溶媒が金属化合物粒子との親和性がよいので好適である。かかる有機溶媒としては、具体的には、例えば、メタノールや、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセチルアセトン、アセチルアセトン等が好適に挙げられる。これらは単一で使用するもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0050】

また、有機溶媒の量は、塗布手段や、印刷手段に応じ作業性のよい状態の粘度に組成物になるように任意の量配合すればよいが、通常組成物の固形分濃度が60重量%以下、好ましくは、50重量%以下になる程度が適当である。本発明の光硬化性導電膜形成用組成物の調製としては、任意の方法が採用可能であるが、通常バインダー成分(A)を有機溶媒で溶解させた溶液中に、金属化合物粒子(B)を添加し、ペイントシェーカーや、ボールミル、サンドミル、三本ロール、アトライター、ホモキキサー等の分散機により分散させ、しかる後、光重合開始剤を添加し、均一に溶解させる方法が適当である。

【0051】

また、樹脂層(d)を形成する場合には、シリカ微粒子[1]、シランカップリング剤[2]およびアルコキシシリル基を有するフッ素樹脂[3]を含有する組成物を、メタノールや、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチル

イソブチルケトン、ジアセチルアセトン、アセチルアセトンから選ばれる少なくとも1種以上の溶剤に分散させた液を、塗布した後、乾燥・硬化させ樹脂層（d）を形成する方法をとることが好ましい。

【0052】

この場合の溶剤の量も必要とする組成物の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。通常は、塗布液中のシリカ微粒子〔1〕、シランカップリング剤〔2〕およびアルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕等の構成成分の合計量1重量部に対して、好ましくは0.05～100倍重量部、より好ましくは0.1～50倍重量部、さらに好ましくは、1～40倍重量部の溶剤を用いる。

【0053】

本発明の積層フィルムの層構成は、基材フィルム（a）の片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性金属化合物粒子を含有する導電層（c）、屈折率1.40～1.44の範囲にある樹脂層（d）を設けることが好ましい。その他の層構成の具体例としては、基材フィルム（a）に対してハードコート層（b）とは反対側の面に、下塗り層、透明導電層（c）を設けてもよい。または、樹脂層（d）の表面に、防湿層、保護層を設けてもよい。該防湿層、該保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、20nm以下であることが好ましい。

【0054】

本発明の積層フィルムには、基材フィルム（a）のハードコート層（b）を有する面の反対面に粘着層を設けることができる。粘着層としては、2つの物体をその粘着作用により接着させるものであれば特に限定されない。粘着層を形成する粘着剤としては、ゴム系、ビニル重合系、縮合重合系、熱硬化性樹脂系およびシリコン系などを用いることができる。この中で、ゴム系の粘着剤としては、ブタジーン-スチレン共重合体系（SBR）、ブタジーン-アクリロニトリル共重合体系（NBR）、クロロプレン重合体系、イソブチレン-イソプレン共重合体系（ブチルゴム）などを挙げることができる。ビニル重合系の粘着剤としては、アクリル樹脂系、スチレン樹脂系、酢酸ビニル-エチレン共重合体系および塩

化ビニル-酢酸ビニル共重合体系などを挙げることができる。縮合重合系の粘着剤としては、ポリエステル樹脂系を挙げることができる。熱硬化樹脂系の粘着剤としては、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、ホルマリン樹脂系などを挙げることができる。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用しても良い。

【0055】

さらに、粘着剤は、溶剤型粘着剤と無溶剤型粘着剤のいずれでも使用することができる。粘着層の形成は、上記のような粘着剤を用いて、塗布等通常行なわれている技術を用いて実施される。さらに、粘着層に着色剤を含有させても良い。これは、粘着剤に、例えば、顔料や染料などの着色剤を混合して用いることによって容易に達成される。着色剤を含有している場合、積層フィルムとして550nmでの光線透過率が40～80%の範囲内であることが望ましい。

【0056】

本発明の積層フィルムは、表面高度が高く、耐擦過性を有しているため、広範な用途に使用することができる。例えば、メンブレンスイッチ、カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、ポスター、広告塔、銘板や計器のカバー、その他種々の商業ディスプレイ等の表面に適用することもできる。特に、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極線管表示装置(CRT)、ポータブルデジタルアシスタント(PDA)などの画像表示部材について、この画像表示面および/またはその前面板に装着することにより画像表示装置とすることができる。

【0057】

前記のようにして作製された積層フィルムと画像表示面および/またはその前面板の表面とを密着させる手段は特に限定されないが、例えば、表示部材もしくは基材フィルム(a)に粘着層を塗布乾燥させ、積層フィルムの樹脂層(d)が表層になるように圧着ローラーなどで貼り合わせ、粘着材層を介して表示部材と基材フィルム(a)とを接着させることにより、積層フィルムからなる画像表示保護フィルムを装着した画像表示装置を得ることができる。

【0058】

次に、本発明における、評価方法、測定方法について説明する。

[スチールウール硬度評価]

#0000のスチールウールを用いて、 250 gf/cm^2 の荷重をかけ10往復したときのキズの本数を観察した。傷のレベルに応じて硬度を次の5段階に分類した（レベル5：傷無し、レベル4：1～5本傷、レベル3：5～10本傷、レベル2：10本以上傷、レベル1：全面傷）。

[ヘイズ測定]

スガ試験機製 直読みヘイズコンピューターを用いて測定を行った。

[表面抵抗値（帯電防止性）評価]

三菱油化（株）製のHIRESTAを用いて表面抵抗値の測定を行なった。

[反射率測定]

日立計測製の分光光度計U-3410を用いて測定を行なった。サンプルフィルムは、320～400の耐水サンドペーパーで裏面に均一に傷を付け、黒色塗料を塗布して、裏面からの反射を完全になくした状態にし、樹脂層（d）側表面に対して入射光角度 $6\sim 10^\circ$ で測定を行った。なお、ここでの反射率は波長領域 $380\text{ nm}\leq\lambda\leq 780\text{ nm}$ における最小値を示す。

[屈折率測定]

JIS K 7105に基づき、アッペ屈折率計を用いて測定を行った。

[表面平均粗さ測定]

Digital Instruments社製の原子間力顕微鏡でフィルム表面形状を観察し、表面粗さの算出を行った。

【0059】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中、「部」および「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

[実施例1]

図1に示すと通りの構成の積層フィルムを下記方法により作製した。

（ハードコート層2の形成）

多官能アクリル系樹脂を含む塗料（固形分50%）（JSR（株）製、KZ7224）を、厚み188 μ mのポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー）の面上にロールコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0 J/cm²を照射して塗工層を硬化させ、厚さ約10.0 μ mのハードコート層2を設けた。

（導電層3の作製）

錫含有酸化インジウム粒子（ITO）を含む塗料（固形分35.7%、多官能ウレタン（メタ）アクリレート／ITO粒子）（大日本塗料（株）製、EI-3）3部を、10部のn-ブチルアルコール、7部のイソプロピルアルコールに溶解した。混合物を攪拌して得た塗布液を、ハードコート層2の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0 J/cm²を照射して、塗工層を硬化させ、厚さ約0.1 μ m、屈折率 $n=1.682$ の導電層3を形成した。

（樹脂層4の形成）

コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径13 nm、固形分30%、イソプロピルアルコール分散液）13部、テトラエトキシシラン（シランカップリング剤、固形分100%）11部、KBM7103（アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂、信越化学社製）27.28 g部、メタノール6.82部、0.01 N塩酸2.25部、アセトアセトキシアルミニウム0.2部、イソプロピルアルコール230部を加え攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層3の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1 μ m、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層4を形成させて、図1に示す積層構成を有する積層フィルムを作製した。

【0060】

得られた積層フィルムの樹脂層側の表面における反射率、表面抵抗値、スチールウル硬度を測定した。結果は表1に示した。

【実施例2】

図1に示すと通りの構成の積層フィルムについて、基材フィルム1、ハードコート層2までは実施例1と同様の方法で形成した。次いで、錫含有酸化アンチモ

ン粒子（ATO）を含む塗料（固形分10%、多官能ウレタン（メタ）アクリレート／ATO粒子）（JSR(株)製、TU-4005）3部を、7部のメチルイソブチルケトンに溶解した。混合物を攪拌して得た塗布液を、ハードコート層2の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0 J/cm²を照射して、塗工層を硬化させ、厚さ約0.1 μm、屈折率n=1.65の導電層3を形成した。次いで、実施例1と同様の方法で導電層3の上にグラビアコーターを用いて樹脂層4形成した。評価結果を表1に示す。

〔比較例1〕

図1に示すと通りの構成の積層フィルムについて、基材フィルム1、ハードコート層2、導電層3までは実施例1と同様の方法で形成した。ついで、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径13 nm、固形分30%、イソプロピルアルコール分散液）13部、テトラエトキシシラン（シランカップリング剤、固形分100%）11部、0.01 Nの塩酸2.7部、イソプロピルアルコール205部、アセトアセトキシアルミニウム0.2部を加え、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層3の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1 μm、屈折率n=1.45の樹脂層4を形成した。評価結果を表1に示す。

〔比較例2〕

図1に示すと通りの構成の積層フィルムについて、基材フィルム1、ハードコート層2、導電層3までは実施例1と同様の方法で形成した。ついで、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径13 nm、固形分30%、イソプロピルアルコール分散液）13部、KBM7103（アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂、信越化学社製）12部、0.01 N塩酸2.25部、アセトアセトキシアルミニウム0.2部、イソプロピルアルコール250部を加え、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層3の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1 μm、屈折率n=1.42の樹脂層4を形成した。評価結果を表1に示す。

〔比較例3〕

図1に示すと通りの構成の積層フィルムについて、基材フィルム1、ハードコ

ート層 2、導電層 3 までは実施例 1 と同様の方法で形成した。ついで、テトラエトキシシラン（シランカップリング剤、固形分 100%）11 部、KBM7103（アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂、信越化学社製）27.28 g 部、メタノール 6.82 部、0.01N 塩酸 2.25 部、アセトアセトキシアルミニウム 0.2 部、イソプロピルアルコール 250 部を加え、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層 3 の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約 0.1 μm 、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層 4 を形成した。評価結果を表 1 に示す。

【実施例 3】

実施例 1 で得られた積層フィルムをガラスに貼り合わせるために、樹脂層 4 を設けていない面に、粘着剤として AGR-100（日本化薬（株）製）を用いて、ガラスと貼り合わせた後、1,000 mj/cm^2 の紫外線照射量で硬化させた。試験結果を表 1 に示す。

【0061】

実施例 1～3 は、評価項目すべてにおいて良好な結果であった。これに対して比較例 1 は、樹脂層にアルコキシシリル基を有するフッ素樹脂を含有していないため、屈折率が高くなり、反射防止性が不十分であった。比較例 2 は、樹脂層にシランカップリング剤を添加していないため、樹脂層が硬化不足となり、耐スチールウール性が不十分であった。比較例 3 は、樹脂層にシリカ微粒子を配合していないことで、耐スチールウール性が不十分であった。

【実施例 4～6】

実施例 3 のガラスに代えて、17 インチテレビブラウン管（CRT）、液晶表示板（LCD）およびプラズマディスプレイ（PDP）の表示画面前面に、実施例 1 で得られた積層フィルムを、実施例 3 と同じようにして装着し画像表示装置を得た。耐擦過性は良好、反射率も 1.0% で表示保護フィルムとして評価項目すべてにおいて良好であった。

【0062】

【表1】

	導電層		樹脂層				表面抵抗値 Ω/□	スクール硬度	反射率 ポトム値
	金属粒子	屈折率	[1] 成分比率	[2] 成分比率	[3] 成分比率	その他 成分比率			
実施例1	ITO	1.68	39%	35%	24%	2%	10 ⁷	4~5	1.0
実施例2	ATO	1.65	39%	35%	24%	2%	10 ⁸	4~5	1.0
比較例1	ITO	1.68	51%	46%	—	3%	10 ⁷	4~5	1.6
比較例2	ITO	1.68	60%	—	37%	3%	10 ⁷	1~2	1.0
比較例3	ITO	1.68	—	57%	39%	4%	10 ⁷	1~2	1.0
実施例3	ITO	1.68	39%	35%	24%	2%	10 ⁷	4~5	1.0

ベースフィルム：厚み188μmのポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー）

ハードコート層：多官能アクリル系樹脂を含む層、厚さ約10.0μm

樹脂層成分：シリカ微粒子〔1〕、シランカップリング剤〔2〕、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕、その他は開始剤等

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明の複合フィルムは、表面の反射率が低く、耐擦過性に優れ、反射防止フィルムとして好適な特性を備えている。また、この積層フィルムは、帯電防止性が高く、積層フィルムの可撓性にも優れているので大画面の平面テレビ表面に適用される反射防止フィルムとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の積層フィルムの積層構造を模式的に示すフィルム断面図である。

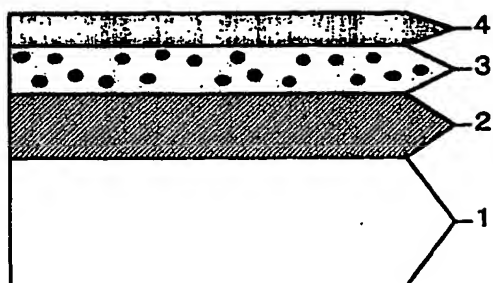
【符号の説明】

- 1 : 基材フィルム
- 2 : ハードコート層
- 3 : 導電層
- 4 : 樹脂層

【書類名】 図面

【図 1】

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低屈折率と高屈折率の薄膜を交互に積層した反射防止フィルムにおいて、低屈折率層の表面硬度を高めることで表面の耐擦過性を改善し、低反射でかつ透明性にも優れた反射防止フィルムとして好適に用いられる積層フィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材フィルム（a）の片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、金属化合物粒子を含有する導電層（c）、屈折率1.40～1.44の範囲にある樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）が、シリカ微粒子〔1〕、シランカップリング剤〔2〕、アルコキシシリル基を有するフッ素樹脂〔3〕を含有する組成物から形成されていることを特徴とする積層フィルム。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社